Über

Phenetolsulfosäuren.

Über Schwefelverbindungen im Petroleum.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

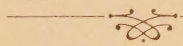
vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Georg Lagai

aus Rheinschanzinsel b. Philippsburg (Baden).



STUTTGART

Hoffmannsche Buchdruckerei

1892.

SEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0111

Vorliegende Arbeiten wurden im chemisch-technischen Laboratorium der technischen Hochschule in Karlsruhe und im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Mitteilungen über die Arbeiten sind veröffentlicht in den Berliner Berichten 1890 XXIII. S. 3392, 1892 XXV. S. 1836 und in Dinglers polytechnischem Journal 1892, Bd. 284, Heft 3.

Es ist mir angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Hofrat Professor Bunte, Herrn Professor Piccard und Herrn Professor Nietzki meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das mir während meiner Studienzeit stets bewiesene Wohlwollen, sowie für die wertvollen Ratschläge, die sie mir im Laufe meiner Arbeiten erteilten.

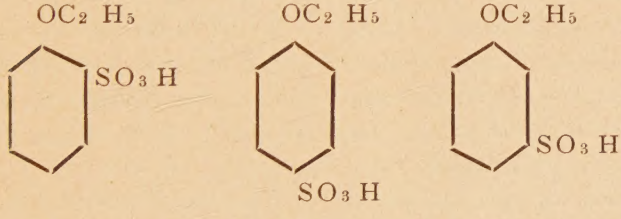
Ebenso danke ich Herrn Docent Dr. Kast und Herrn Dr. A. Delisle für ihren mir stets in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellten Rat.

Über Phenetolsulfosäuren.

Über Phenetolsulfosäuren.

Wie sich beim Behandeln des Benzols und Phenols mit conc. Schwefelsäure Wasserstoffatome des Benzolkerns durch die einwertige Sulfosäuregruppe — SO_3H austauschen lassen, so bilden sich auch aus den Äthern des Phenols durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure leicht Sulfosäuren, welche in ihren chemischen Eigenschaften, wie denen ihrer Verbindungen viel Übereinstimmung mit den Benzol- und Phenolsulfosäuren und ihren Derivaten zeigen.

Von den drei theoretisch denkbaren Monosulfosäuren des Phenetols, der o-, p- und m-Verbindung:



o. p. m.

sind die o- und p-Phenetolsulfosäuren in ihren Salzen bekannt geworden. Oppl und Lippmann [1]) erhielten sie direkt durch Sulfurieren des Phenetols; Kekulé [2]) zeigt einen Weg zur Gewinnung derselben durch Erhitzen

[1]) Zeitschrift für Chemie 1869. 470.
[2]) Zeitschrift für Chemie 1867. 200.

der o- und p-Phenolsulfosäuren mit Jodäthyl und Kalilauge auf höhere Temperatur in geschlossenen Gefässen. Durch die genannten Autoren sind bis jetzt nur Salze der o- und p-Phenetolsulfosäure beschrieben worden, während über andere Derivate wie Säurechloride, -amide, Sulfhydrate u. s. w. keine Angaben vorliegen, ebensowenig wie über die m-Phenetolsulfosäure und ihre Derivate.

Es schien daher lohnend, die noch nicht bekannten Verbindungen der Phenetolsulfosäuren herzustellen und zu untersuchen; die Resultate dieser Untersuchungen berichte ich in der vorliegenden Abhandlung.

I. Meta-Phenetolsulfosäure.

$$C_6 H_4 < \begin{matrix} OC_2 H_5 \ (1) \\ SO_3 H \ (3) \end{matrix}$$

Rohmaterialien.

Es wurde zur Herstellung des m-phenetolsulfosauren Kaliums zuerst aus Benzol und conc. Schwefelsäure m-benzoldisulfosaures Kalium $C_6 H_4 (SO_3 K)_2$ durch Neutralisation der gebildeten Disulfosäure, aus dem Kalisalz durch Kalischmelze m-phenolsulfosaures Kalium $C_6 H_4 (OH) (SO_3 K)$ 1. 3. dargestellt und dieses durch Behandeln mit Jodäthyl und Kalihydrat bei höherer Temperatur in das Kalisalz der m-Phenetolsulfosäure übergeführt.

Benzoldisulfosaures Kalium.

Nach den Angaben Heinzelmanns [1]) gibt man zu rauchender Schwefelsäure unter fortgesetztem Umschütteln das gleiche Volumen Benzol. Es ist vorteilhaft, diese

[1]) Annalen 188. 109.

Operation in einem Kolben, auf den ein Kühler aufgesetzt ist, durch den man das Benzol langsam einfliessen lässt, vorzunehmen und die Temperatur auf ca. 45—50° C. zu halten. Ohne Kühler verflüchtigt Benzol durch die Wärmeentwicklung bei der Berührung desselben mit der Schwefelsäure und es ist dann nötig stärker zu kühlen, was die Reaktion sehr verlangsamt. Diese geht nach der Gleichung: $C_6 H_6 + 2 H_2 SO_4 = C_6 H_4 (SO_3)_2 + 2 H_2 O$ vor sich. Die braune, syrupöse Flüssigkeit wird 2—3 Stunden in einer umgestürzten Retorte so hoch erhitzt, dass gerade weisse Dämpfe die Retorte erfüllen, ohne zu entweichen.

Nach dieser Zeit giesst man den Retorteninhalt in die 10—15fache Menge Wasser und neutralisiert mit Kalkmilch; das gebildete Kalksalz lässt sich leicht durch kohlensaures Kalium in das entsprechende Kalisalz verwandeln. Nach dem Eindampfen auf $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens krystallisiert das benzodisulfosaure Kalium in wasserhellen, harten Prismen.

Metaphenolsulfosaures Kalium.

Durch Erhitzen des m-benzoldisulfosauren Kaliums mit Ätzkali bildet sich das m-phenolsulfosaure Kalium nach folgender Gleichung:

$$C_6 H_4 < \begin{matrix} SO_3 K \\ SO_3 K \end{matrix} + KOH = C_6 H_4 < \begin{matrix} OH \\ SO_3 K \end{matrix} + K_2 SO_3.$$

Für die Kalischmelze wird eine bestimmte Menge m-benzoldisulfosaures Kalium in möglichst wenig Wasser in einer Silberschale gelöst und nach Zusatz der 2—3-fachen Menge Ätzkali unter fortgesetztem Rühren ca. eine Stunde auf 170—180° erhitzt. Das Ende der Reaktion zeigt sich meistens dadurch, dass der vorher dünnflüssige Brei allmählich zu einer weichen Masse erstarrt, die nach

dem Erkalten in Wasser gelöst wird. Nach genauer Neutralisation mit Schwefelsäure (1 : 1) scheidet sich das schwefelsaure Kalium ab und kann leicht nach dem Erkalten durch Absaugen von dem in Lösung befindlichen m-phenolsulfosauren Salz getrennt werden. Um dieses möglichst von Kaliumsulfat zu reinigen, engt man die Flüssigkeit wiederholt ein und filtriert. Nach dem vollständigen Eindampfen und Trocknen bleibt das phenolsulfosaure Kalium als weisse, weiche Masse, die sich in Wasser, schwerer in Alkohol löst. Die Ausbeute betrug 89 %.

Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ SO_3K \end{matrix}$ 16,2 % K. Gefunden 15,9 %.

Metaphenetolsulfosaures Kalium.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 & (1) \\ SO_3K & (3) \end{matrix}$$

Mit einigen Abweichungen wurde zur Herstellung dieses Salzes nach der Methode, wie sie Kekulé zur Gewinnung des o- und p-phenetolsulfosauren Kaliums gibt, verfahren.

Danach werden 20—25 g m-phenolsulfosaures Kalium mit der, nach der Gleichung:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ SO_3K \end{matrix} + C_2H_5J + KOH = C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ SO_3K \end{matrix} + KJ. + H_2O.,$$

berechneten Menge Ätzkali und Jodäthyl in alkoholischer Lösung in Glasröhren eingeschlossen und 3—5 Stunden auf 150—170° erhitzt. Die Reaktion geht aber ebenso gut schon bei 100—110 nach 10—12 stündigem Erhitzen in der Champagnerflasche, wobei sich auch auf einmal grössere Mengen verarbeiten lassen, vor sich.

Das flüssige Reaktionsprodukt erstarrt nach kurzem Eindampfen zu einer weichen Krystallmasse, aus der

man durch Absaugen das m-phenetolsulfosaure Kalium in weissen, glänzenden Blättchen gewinnt.

Durch Lösen des Salzes in Wasser, Ausfällen des Brom- oder Jodkaliums mit Bleiacetat und Entfernung des überschüssigen Bleies durch Schwefelwasserstoff lässt sich das Salz ziemlich rein erhalten. Es ist aber vorteilhafter aus dem rohen Kalisalz mit Phosphorpentachlorid das Chlorid der m-Phenetolsulfosäure und daraus die freie Säure und die andern Derivate derselben herzustellen.

Meta-Phenetolsulfosäurechlorid.

$$C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 & (1) \\ SO_2Cl & (3) \end{cases}$$

Um dasselbe aus dem Kaliumsalz zu gewinnen, muss letzteres gut getrocknet und mit der gleichen Menge Phosphorpentachlorid gemischt und zerrieben werden. Die Umsetzung lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$C_6H_4(OC_2H_5)SO_3K + PCl_5 =$$
$$C_6H_4(OC_2H_5)SO_2Cl + KCl + POCl_3.$$

Dabei verflüssigt sich die Masse unter starker Wärmeentwicklung und nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade zur Vertreibung von Estern und des Phosphoroxydchlorides und Eingiessen in kaltes Wasser setzt sich das Chlorid als schwere, gelbbraun gefärbte Flüssigkeit zu Boden. Zur Reinigung desselben verdünnt man mit Äther und schüttelt wiederholt mit Wasser, nachdem man vorher mit schwefliger Säure entfärbt hat. Aus der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung des Chlorides krystallisiert dasselbe nach längerem Stehen in schwach gelb gefärbten massiven Prismen oder scalenoëderähnlichen Formen. Es löst sich sehr leicht in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol und schmilzt bei 38° C.

0,2000 g Chlorid ergaben 0,1322 g Ag Cl.
Berechnet für $C_6H_4(OC_2H_5)SO_2Cl$ = 16,10% Cl.
Gefunden = 16,26% „

Meta-Phenetolsulfosäureamid.

$C_6H_4(OC_2H_5)SO_2.NH_2.$

$$C_6H_4(OC_2H_5)SO_2Cl + 2NH_3 = C_6H_4(OC_2H_5)SO_2.NH_2 + NH_4Cl.$$

Es bildet sich leicht beim Übergiessen des fein pulverisierten Chlorides mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol. Das Amid löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwerer in heissem Wasser, aus dem es in flachen, weissen Nadeln krystallisiert. Schmelzpunkt: 131° C.

Meta-Phenetolsulfosäureanilid.

$$C_6H_4(OC_2H_5)SO_2Cl + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_4(OC_2H_5)SO_2.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2.HCl.$$

Löst man das Chlorid in wenig Anilin, so tritt bald starke Erwärmung ein und beim Erkalten scheiden sich glänzende Nadeln des Anilids aus. Erwärmen resp. Kochen befördert zwar die Reaktion, doch erhielt ich dabei ein dunkleres Produkt, das schwieriger zu reinigen war. Um das Anilid von dem überschüssigen Anilin und salzsauren Anilin zu trennen, übergiesst man mit kalter Salzsäure und Wasser und schüttelt unter Kühlung längere Zeit. Zuerst scheiden sich ölige Tropfen ab, die aber bald erstarren und nach dem Filtrieren im Mörser mit verdünnter Salzsäure und Wasser zerrieben werden. Das so erhaltene schwach gelb gefärbte Pulver löst sich sehr leicht in Äther, doch lassen sich aus der ätherischen Lösung keine gut ausgebildeten Krystalle erhalten. Ich löste deshalb in heissem Alkohol und

kochte zur Entfärbung mit Tierkohle. Nach der Filtration giebt man so lange Wasser zur alkoholischen Lösung, bis die entstehende milchige Trübung gerade noch verschwindet, und überlässt der Ruhe. Das Anilid krystallisiert je nach der Concentration der Lösungen in wasserhellen, harten Platten oder in seidenglänzenden Nadeln. Dieselben lösen sich sehr leicht in Äther, Alkohol und Benzol, kaum in Wasser und besitzen sehr bittern Geschmack. Der Schmelzpunkt wurde zu 88° C. gefunden.

Berechnet für $C_6H_4(OC_2H_5)SO_2.NH.C_6H_5$.

11,71 % S.
5,07 % N.

Gefunden: 11,55 % S.
5,75 % N.

Meta-Phenetolsulfosäureäthylester.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ SO_2\,OC_2H_5 \end{matrix}.$$

Bei Zusatz von Natriumalkoholat zur ätherischen Lösung des Chlorides bildet sich der Ester unter gleichzeitiger Abscheidung von Chlornatrium.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ SO_2Cl \end{matrix} + NaOC_2H_5$$

$$= C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ SO_2.OC_2H_5 \end{matrix} + NaCl.$$

Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt der Ester als schwach gelb gefärbte, ölige, äpfelartig riechende Flüssigkeit, die sich in jedem Verhältnis mit Äther und Alkohol mischen lässt, zurück. Mit Wasserdämpfen ist der Ester ohne Zersetzung destillierbar, dagegen zersetzt er sich bei Destillation in reinem Zustande in merkaptanähnlich riechende Produkte; mit Kaliumhydratlösung tritt sehr leicht Verseifung ein. Die Ausbeute ist sehr gering.

Meta-Phenetolsulfosäure.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ SO_3H. \end{matrix}$$

$$C_6H_4(OC_2H_5)SO_2Cl + H_2O = C_6H_4(OC_2H_5)SO_3H + HCl.$$

Das m-Phenetolsulfosäurechlorid zersetzt sich mit Wasser erst beim Erhitzen in zugeschmolzenen Glasröhren auf 110—120°. Die Lösung wird zur Syrupdicke verdunstet und im Excicator der Ruhe überlassen. Erst nach 4wöchentlichem Stehen krystallisierte die Säure in massiven, farblosen Krystallen, die sehr zerfliesslich sind und wegen ihrer hygroskopischen Beschaffenheit nicht analisiert werden konnten. Sie lösen sich sehr leicht in Alkohol und Wasser.

Durch Neutralisation der Säure mit Kaliumkarbonat erhält man das

Meta-Phenetolsulfosaure Kalium.

$C_6H_4(OC_2H_5)SO_3K + H_2O$, welches aus wässeriger Lösung in harten, farblosen, octaederförmigen Krystallen, aus alkoholischer Lösung in flachen, seidenglänzenden Nadeln krystallisiert. Dieselben enthalten Krystallalkohol und werden beim Liegen an der Luft trüb.

Berechnet für $C_6H_4.OC_2H_5SO_3K + H_2O$:
6,94% H_2O; 15,41% K.
Gefunden 6,80% H_2O; 15,19% K.

Meta-Phenetolsulfosaures Barium.

$(C_6H_4[OC_2H_5]SO_3)_2Ba + 4H_2O$, erhalten durch Neutralisation der freien Säure mit Barytwasser,

krystallisiert aus der eingedampften, wässerigen Lösung in langen, weichen, seidenglänzenden Nadeln mit vier Molekeln Krystallwasser.

Berechnet: 11,70% H_2O. 23,04% Ba.
Gefunden: 11,40% — 22,94% —.

Meta-Phenetolsulfosaures Calcium.

$(C_6H_4[OC_2H_5]SO_3)_2Ca + 3H_2O$ wurde dargestellt aus der freien Säure und Calciumkarbonat. Es krystallisiert in wasserhellen, dünnen Tafeln und löst sich leicht in Wasser.

Berechnet: 10,90% H_2O. 8,05% Ca.
Gefunden: 11,40 —. 7,75 —.

Meta-Phenetolsulfosaures Blei.

$(C_6H_4[OC_2H_5]SO_3)_2Pb + 2^1/_2 H_2O$.

Nach der Neutralisation der Säure mit Bleikarbonat und Einengen der Lösung krystallisiert das Salz in farblosen, glänzenden Blättchen, die an der Luft verwittern.

Berechnet: 6,88% H_2O. 33,8% Pb.
Gefunden: 6,73 —. 33,2 —.

Meta-Phenetolsulfosaures Anilin.

$C_6H_4(OC_2H_5)SO_3H.NH_2C_6H_5$.

Zu seiner Herstellung setzte ich zu der Lösung des Barytsalzes die molekulare Menge schwefelsaures Anilin, filtrierte vom schwefelsauren Baryt ab und dampfte die Lösung etwas ein. Das Salz schiesst daraus in büschelförmig gruppierten, seidenglänzenden Nadeln an.

Meta-Phenetolsulfhydrat.

$C_6 H_4 (OC_2 H_5) SH.$

In ein auf dem Wasserbad oder über freier Flamme erwärmtes Gemisch von Zinkstaub mit verdünnter Schwefelsäure trägt man das Chlorid in fein zerteiltem Zustande in kleinen Portionen ein, wobei dasselbe unter lebhafter Wärmeentwicklung reduziert wird. Das gebildete Sulfhydrat wird mit Wasserdämpfen überdestilliert, abgehoben oder mit Äther ausgezogen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium destilliert. Es siedet bei 238^0—239^0, mit Alkohol und Äther mischbar und vollständig unlöslich in Wasser. Es besitzt einen tiophenolartigen Geruch und färbt sich beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure zuerst gelb, dann rot und grün, zuletzt geht die Färbung in tiefblau über.

Para-Phenetolsulfosäure.

$$C_6 H_4 < \begin{matrix} OC_2 H_5 & (1) \\ SO_3 H & (4) \end{matrix}$$

Salze der p-Phenetolsulfosäure sind, wie eingangs erwähnt, zuerst von Kekulé aus p-phenolsulfosaurem Kalium mit Jodäthyl und Kaliumhydrat und von Oppl und Lippmann durch Sulfurieren des Phenetols hergestellt. Letztere erhielten dabei ein schwer und ein leicht lösliches Barytsalz und bezeichneten ersteres als o-, letzteres als p-Verbindung. Es war nun von Interesse, die Richtigkeit dieser Annahme durch den Vergleich der auf verschiedene Weise gewonnenen Verbindungen festzustellen. Zu diesem Zwecke schlug ich zur Darstellung der p-Phenetolsulfosäure sowohl den von Kekulé als den von Oppl und Lippmann angegebenen Weg ein.

Nach der erstgenannten Herstellungsart erhitzte ich Phenol mit der gleichen Menge conc. Schwefelsäure

längere Zeit auf ca. 110°, verdünnte die gebildete Sulfosäure mit Wasser und neutralisierte mit Kalkmilch oder kohlensaurem Kalk. Nach der Filtration vom schwefelsauren Calcium verwandelt man das Kalksalz durch kohlensaures Kali in das Kaliumsalz, welches nach dem Einengen der Lösung in harten, wasserhellen Nadeln krystallisiert. In Portionen von 50 g gab ich dasselbe mit der berechneten Menge Ätzkali und Bromäthyl, sowie dem zur Lösung notwendigen verdünnten Alkohol in eine Champagnerflasche und erhitzte ca. 12 Stunden auf 100—110° im Trockenschrank.

Das p-phenetolsulfosaure Kalium resultiert in glänzenden, farblosen Nadeln, die in Wasser und Alkohol schwerer löslich sind als das m-phenetolsulfosaure Kalium. Aus dem getrockneten Kalisalz wurde das Chlorid auf die bei den m-Verbindungen beschriebene Weise hergestellt.

Etwas bessere Ausbeute liefert die zweite Herstellungsart, wie sie von Oppl und Lippmann beschrieben:

Das Phenetol lässt sich am einfachsten und in fast quantitativer Ausbeute durch Erhitzen von Phenol mit der nach der folgenden Gleichung berechneten Menge Natriumalkoholat und Bromäthyl gewinnen.

$$C_6H_4OH + NaOC_2H_5 + C_2H_5Br = C_6H_4OC_2H_5 + NaBr + C_2H_5OH.$$

Den Flascheninhalt versetzt man nach dem Abkühlen mit Wasser, wodurch sich das Phenetol abscheidet und nach dem Verdünnen mit Äther abgehoben werden kann. Man trocknet mit Chlorcalcium und destilliert nach dem Verdunsten des Äthers. Das bei 172° übergehende Phenetol ist eine schwere, wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit.

Mit der zweifachen Menge conc. Schwefelsäure ca. 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bildet das

Phenetol in der Hauptmenge p-Phenetolsulfosäure, welche beim Erkalten faserig erstarrt. Man verdünnt mit Wasser, neutralisiert direkt mit kohlensaurem oder Ätzbaryt und erhält nach teilweisem Eindampfen und Abkühlen eine weiche, weisse, blättrige Masse, die man nach dem Absaugen in heissem Wasser löst. Es krystallisiert aus dieser Lösung das ziemlich schwer lösliche Bariumsalz in schönen, glänzenden, weissen Nadeln.

Berechnet für $(C_6H_4[OC_2H_5]SO_3)_2Ba + 4H_2O$ = 20,05 % Ba.

Gefunden . . . . . 20,22 —.

Zur Herstellung des Chlorides setzte ich das Bariumsalz in das Kaliumsalz um und behandelte dieses, wie schon bei dem Chlorid der Metaverbindung beschrieben, mit Phosphorpentachlorid.

Da einige Salze der p-Phenetolsulfosäure sowohl von Kekulé, wie auch von Oppl und Lippmann dargestellt sind, schien es zwecklos, dieselben noch näher zu untersuchen, und ich beschränkte mich deshalb auf die Herstellung der andern Derivate.

Para-Phenetolsulfosäurechlorid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 & (1) \\ SO_2Cl & (4) \end{matrix}$$

$$C_6H_4(OC_2H_5)SO_3K + PCl_5 = C_6H_4(OC_2H_5)SO_2Cl + KCl + POCl_3.$$

Dasselbe wurde sowohl aus dem nach Kekulé'scher Angabe erhaltenen p-phenetolsulfosauren Kalium, wie auch aus dem nach der Vorschrift Oppl und Lippmanns gewonnenen Salz hergestellt. Die beiden Produkte zeigen die gleichen Eigenschaften — weisse, glänzende Blättchen, die sich sehr leicht in Äther und Alkohol lösen. Aus der Lösung in Äther krystallisiert die Verbindung bei langsamem Verdunsten in harten Prismen.

Der Schmelzpunkt stimmt ebenfalls vollständig überein und liegt bei 36,5° C.

Para-Phenetolsulfosäureamid.

$C_6 H_4 (OC_2 H_5\ 1) SO_2 NH_2 . 4.$

Aus den beiden auf verschiedene Weise gewonnenen Chloriden durch Übergiessen mit alkoh. Ammoniak gebildet, fällt es bei Zusatz von Wasser aus der alkoh. Lösung als weisses, krystallinisches Pulver, das sich in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löst. Aus Alkohol wurde es in tafelförmigen, wasserhellen Platten, aus Wasser in langen, weissen Nadeln erhalten. Der Güte des Herrn Professor Dr. C. Schmidt verdanke ich folgende krystallographische Bestimmungen:

Die Krystalle des Amids gehören dem monoklinen System an. Sie stellen sechsseitige Täfelchen dar und können aufgefasst werden als Kombination von (001) (110) (010) und (111). Auf der Basis tritt die spitze Bisectrix wenig schief aus, die optische Axenebene liegt im Klinopinakoid; auf letzterer Fläche wurde die Auslöschungsschiefe zur Kombinationskante von (001) und (010) zu ca. 20° gefunden.

Die Schmelzpunkte liegen übereinstimmend bei 149° C.

Es dürfte damit bewiesen sein, dass die durch Sulfurieren des Phenetols bei 110° entstandene Sulfosäure identisch ist mit der p-Phenetolsulfosäure, wie sie aus p-phenolsulfosaurem Kalium mit Jodäthyl und Ätzkali erhalten wird.

Para-Phenetolsulfosäureanilid.

$C_6 H_4 (OC_2 H_5) SO_2 . NH . C_6 H_5.$

Es wurde auf dieselbe Weise wie das Anilid der m-Phenetolsulfosäure aus dem Chlorid mit Anilin er-

halten. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in schönen, seidenglänzenden, weissen Nadeln, die bei 84° C. schmelzen.

Para-Phenetolsulfosaures Anilin.

$C_6H_4(OC_2H_5)SO_3H.NH_2.C_6H_5$.

Durch Umsetzung des schwefelsauren Anilins mit p-phenetolsulfosaurem Barium bildet sich dasselbe und krystallisiert aus wässeriger Lösung in seidenglänzenden, schwach gelb gefärbten Nadeln. Die Substanz schmilzt bei 224° unter Zersetzung.

Berechnet: 30,48% $C_6H_5.NH_2$.
Gefunden durch Titration: 30,51%.

Para-Phenetolsulfosäure.

$C_6H_4(OC_2H_5)SO_3H$.

Das Chlorid lässt sich durch Wasser leichter zur Säure verseifen als die entsprechende m-Verbindung. Die Säure ist nicht so leicht löslich in Wasser und krystallisiert daraus in farblosen, federartigen Krystallen.

Para-Phenetolsulfhydrat.

$C_6H_4(OC_2H_5)SH$.

Wie das m-Phenetolsulfosäurechlorid lässt sich auch das Chlorid der p-Phenetolsulfosäure leicht zu Sulfhydrat reduzieren.

$$C_6H_4(OC_2H_5)SO_2Cl + 6H = C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5\,(1) \\ SH\,(4) \end{matrix} + 2H_2O + HCl.$$

Es ist wie das m-Phenetolsulfhydrat wasserhell, stark lichtbrechend und siedet bei 232,5° C.

Mit conc. Schwefelsäure färbt es sich beim Erwärmen zuerst schmutziggelb, dann olivengrün und schliesslich dunkelblau.

Mit metallischem Natrium erhielt ich aus dem Sulfhydrat die Natriumverbindung $C_6 H_4 (OC_2 H_5) S Na$, die in absolutem Alkohol leicht löslich ist und daraus in massiven, wasserhellen Prismen krystallisiert. Mit Wasser zersetzt sich die Verbindung sofort in das Sulfhydrat und Natriumhydroxyd. Sie schmilzt bei 45° C.

Die Quecksilberchloriddoppelverbindung

$$C_6 H_4 < \begin{matrix} O C_2 H_5 \\ S - Hg - Cl. \end{matrix}$$

fällt bei Zusatz von alkoh. Quecksilberchloridlösung zum Sulfhydrat als weisser, voluminöser Niederschlag, der in Alkohol schwer löslich ist. Aus alkoh. Lösung scheidet sich die Verbindung in silberglänzenden, dünnen Blättchen aus. Schmelzpunkt 178° C.

Ortho-Phenetolsulfosäure.

$$C_6 H_4 < \begin{matrix} O C_2 H_5 & (1) \\ S O_3 H & (2). \end{matrix}$$

Beim Sulfonieren des Phenetols in der Hitze bildet sich hauptsächlich die p-Phenetolsulfosäure, in geringer Menge die o-Säure. Dieselbe wird als sehr leicht lösliches Barytsalz aus der Mutterlauge des p-phenetolsulfosauren Bariums gewonnen. Es gelang mir nicht — weder aus alkoholischer noch wässeriger Lösung — Krystalle zu erhalten. Aus Bariumsalz stellte ich, nach Umsetzung in das Kaliumsalz, das Chlorid und Amid dar.

Ersteres ist eine syrupöse Flüssigkeit, aus der sich keine Krystalle erzielen liessen und aus der sich unter starker Wärmeentwicklung mit alkoh. Ammoniak das

Amid bildet. Dasselbe krystallisiert aus Wasser in federartigen Nadeln und schmilzt bei 142° C. Es ist leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol, sehr schwer in heissem Wasser.

Durch Nitrieren der freien Säuren, wie auch der Kalium- und Bariumsalze, wurden Nitrophenetolsulfosäuren erhalten, allein schlechte Ausbeute und schwierige Isolierung erschwerten eine eingehendere Untersuchung derselben, sodass auf eine Reindarstellung derselben verzichtet wurde.

Zusammenstellung der Schmelz- und Siedepunkte der neuhergestellten Verbindungen:

	Meta	Para.	Ortho.
Chlorid	38°	36,5°	—
Amid	131°	149°	142°
Anilid	88°	84°	—
Sulfhydrat	238,5°	232,5°	—
Na-Verbindung desselben .	—	45°	—
$HgCl_2$ » » .	—	178°	—
Anilinsalz	—	224° (unter Zersetzung).	—

Verzeichnis der neu hergestellten Körper.

1. m-Phenetolsulfosäure
   a) Kaliumsalz.
   b) Calciumsalz.
   c) Bariumsalz.
   d) Bleisalz.
2. m-Phenetolsulfosäurechlorid.
3. m-Phenetolsulfosäureamid.
4. m-Phenetolsulfosäureanilid.
5. m-Phenetolsulfosaures Anilin.
6. m-Phenetolsulfosäureäthylester.
7. m-Phenetolsulfhydrat.

8. p-Phenetolsulfosäure.
9. p-Phenetolsulfosäurechlorid.
10. p-Phenetolsulfosäureamid.
11. p-Phenetolsulfosäureanilid.
12. p-Phenetolsulfosaures Anilin.
13. p-Phenetolsulfhydrat
    a) Natriumverbindung.
    b) Quecksilberchloriddoppelverbindung.

14. o-Phenetolsulfosäurechlorid.
15. o-Phenetolsulfosäureamid.

Über Schwefelverbindungen im Petroleum.

Über Schwefelverbindungen im Petroleum.

Seit Beginn der industriellen Verwertung des Petroleums bis heute ist dasselbe Gegenstand eingehender Untersuchungen seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften gewesen. Diese Untersuchungen haben ergeben, dass dasselbe der Hauptsache nach aus Kohlenwasserstoffen der Formeln $C_n H_{2n} + 2$ und $C_n H_{2n}$ besteht, während sich in fast allen Ölen Verbindungen der aromatischen Reihe, oft auch Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen finden. Der Gehalt an anorganischen Beimengungen ist nicht beträchtlich.

Über die Kohlenwasserstoffe im Petroleum liegen die weitgehendsten Untersuchungen vor, dagegen weist das Kapitel über Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen noch viele Lücken auf, die auszufüllen die geringe Menge in der diese Verbindungen im Öle enthalten sind und die schwierige Isolierung aus demselben hinderte.

Das Vorkommen von Stickstoff und Schwefel im Rohöl liesse sich leicht, der Annahme tierischen Ursprungs des Petroleums entsprechend, von den im Tierkörper enthaltenen Eiweisssubstanzen herleiten, obwohl die Hauptmenge des Stickstoffs als Ammoniak, als Aminbasen oder als solcher sich verflüchtigt haben mag.

Eine andere Erklärung wäre die, dass das Petroleum durch lange Berührung mit Schwefelkiesen oder Schwefel unter Mitwirkung der Erdwärme aus diesen Schwefel aufgenommen hat.

Es ist bekannt, dass beim Kochen von Mineralölen mit Schwefel diese Schwefel unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff [1]) aufnehmen. Das Fehlen von schwefelsauren Salzen in Salzlaugen, die in Berührung mit Erdöl oder in der Nähe von Erdöllagern gefunden, legt den Gedanken nahe, dass das Petroleum reduzierend auf die schwefelsauren Salze einwirkt und dabei Schwefel aufnimmt oder denselben als Schwefelwasserstoff [2]) entweichen lässt.

Nach der Theorie Byassons [3]), nach welcher Erdöl durch Einwirkung von Wasserdampf, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Eisen bei Weissglühhitze entsteht, liesse sich das Vorhandensein von Schwefel leicht erklären.

Mit einer Ausnahme [4]) — im Erdöl von Tegernsee — ist bis jetzt in allen Erdölen Schwefel nachgewiesen worden. Die Menge desselben in verschiedenen Ölen schwankt zwischen 0,1 — 1,9 % (s. nachstehende Tabelle):

	Herkunft des Öles.	% S.	Litteratur.
1.	von Elsass	0,134—0,138	Krämer, Höfer S. 41.
2.	» Hannover	0,077—0,085, 0,123	Engler. Ds.d.Erdöl S.13.
3.	» Baku	0,064	Markownikoff, Oglobin, Berl. Ber. 16. 1873.
4.	» der Kirkisensteppe	1,87	Pekham, Rep. of the Prd. Techn. Uses of Petr. 54.
5.	» der Terra di Lavore, Italien	1,08—1,30	Engler, Dinglers p. J. 250. 316.
6.	» Argentina	1,3	Engler & Otten, D. p. J. 268. 375.
7.	» Ägypten	1,21	Kast & Künkler, D. p. J. 278. 34.
8.	» Ohio	0,50	Mabery & Smith, Amer. chem. Journal 1891. 13. 232.
		1,00	Eigene Analyse.

[1]) Jakobsen, D.R.P. 38416.

[2]) Österr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1891, Bd. 39. S. 145.

[3]) Memoire de l'origine du Petrole. Paris (Höfer-Fischer).

[4]) Höfer-Fischer, Das Erdöl.

Untersuchungen über Art und Zusammensetzung der Schwefelverbindungen haben bis jetzt wenig Aufklärung gegeben. Krämer [1]) glaubt, dass der Schwefel im Öle in Form tiophenartiger Verbindungen vorkommt, welche Ansicht auch Schneider [2]) in Bezug auf die sächsischen Drucköle, die ausserdem noch Merkaptane enthalten sollen, vertritt. In einem Petroläther fand Hager [3]) ziemliche Mengen Schwefelkohlenstoff, doch konnte derselbe bis jetzt in einem Petroleum nicht nachgewiesen werden. Die erste ausführlichere Arbeit über Schwefelverbindungen liegt von Mabery und Smith [4]) vor. Dieselben destillierten Roh-Ohio-Öl, behandelten die Fraktion 200—300° mit conc. Schwefelsäure, verdünnten diese mit Wasser und neutralisierten mit Bariumkarbonat oder gelöschtem Kalk. Nach Filtration und vorsichtigem Eindampfen der Lösung erhielten sie ein leicht lösliches, mit Wasserdampf leicht zersetzbares Salz, das bei Destillation mit Wasserdämpfen die ursprünglich im Öl enthaltenen Schwefelverbindungen wieder lieferte. Dieselben sind ein gelbes Öl vom spec. Gewicht 0,9245 b. 16,5° C mit 14,97% S. 2 kg dieses Öles wurden im Vacuum der Destillation unterworfen. Die Fraktionen

— 90° 100—105° 135—140° 150—155° 185—190°

enthielten

— 18,23% 15,52% 16,44% 14,21% S.

Die genannten Autoren konstatierten die Abwesenheit von Tiophen und Merkaptanen, dagegen wiesen sie in allen Fraktionen Sulfide nach, die in alkoh. Lösung mit Quecksilberchlorid behandelt, die charakteristischen

---

[1]) Verhandlungen zur Beförderung des Gewerbfleisses.

[2]) Dissertation Giessen.

[3]) D. p. J. 183. 165.

[4]) Berl. Berichte 1889. 3303. Amer. chem. Journal 1891, Bd. 13. O. 232.

Doppelsalze in Form krystallisierender Verbindungen oder als Öl lieferten. In der Fraktion 100—120° finden Mabery und Smith Methylsulfid, dessen Quecksilberdoppelverbindung bei der Analyse 60,47% Hg ergab; in der Fraktion 135—140° Äthylsulfid, für dessen Schmelzpunkt dieselben den Schmelzpunkt 150° feststellen.

Fraktion 150—160° soll Propylsulfide enthalten in Mischung mit Äthylsulfid. Mit Brom wurden dem substituierten Äthan ähnlich riechende Bromverbindungen hergestellt, die, weil schwierig zu reinigen, ungenügende Analysenresultate ergaben. Ausserdem wiesen die Verfasser noch Äthylpentyl-, Isobutyl-, Normalbutylsulfid-, Butyl-, Pentyl-, Pentyl- und Hexylsulfid [1]) nach.

Schon ein geringer Schwefelgehalt giebt einem Öle einen widerlich zwiebel- oder knoblauchähnlichen Geruch, doch ist es nicht allein dieser, der dem Gebrauch schwefelhaltiger Öle im Wege steht, in weit grösserem Masse belästigt beim Brennen solcher Öle die dabei auftretende schweflige Säure.

Trotz der verschiedensten Versuche ist es bis jetzt nicht gelungen, eine vollständige Entschwefelung des Erdöles zu erreichen. Gewöhnlich behandelt man mit Schwefelsäure und Natronhydrat oder destilliert über Kalk, doch bleiben auch dabei organische Schwefelverbindungen zurück, die sich nur durch conc. Salpetersäure, Chlor, Chromsäure und ähnlich stark wirkende oxydierende Mittel vollständig beseitigen lassen, wobei jedoch die Kohlenwasserstoffe selbst angegriffen werden. Der üble Geruch verschwindet wohl vollständig durch Behandlung mit Schwefelsäure, doch findet dabei häufig noch eine Anreicherung des Öles, besonders wenn stark paraffinhaltig, an Schwefel statt, der dann selbst durch

[1]) Engler, das deutsche Petroleum S. 14.

wiederholtes Waschen mit Natronlauge und Wasser nicht mehr zu entfernen ist.

Beim Brennen solcher Öle entwickelt sich zuerst schweflige Säure, das Öl färbt sich dunkel und zuletzt bildet sich Schwefelwasserstoff. [1])

Ein durchschnittlicher Schwefelgehalt eines Öles von 0,5 % S. würde pro Stunde 12 cc. schweflige Säure liefern, wenn man für die Brennstunde in einer gewöhnlichen Lampe einen Verbrauch von 3,5 g Petroleum ansetzt. Brennt eine solche Lampe im kleinen Raum z. B. 6 Stunden, so würden in dieser Zeit 72 cc. schweflige Säure gebildet, die ihren schädlichen Einfluss auf die Atmungsorgane nicht verleugnen würden.

Wie erwähnt, hat man bis jetzt kein Verfahren, um alle Schwefelverbindungen aus dem Öle zu entfernen; an den verschiedensten Versuchen diese Aufgabe zu lösen, hat es jedoch nicht gefehlt.

Als Professor B. Silliman 1854 das amerikanische Rohöl untersuchte, gab er zugleich durch Destillation desselben und Behandlung mit conc. Schwefelsäure den Weg zur Reinigung. Mit wenig Ausnahmen reinigt man noch bis heute in den Petroleumraffinerien auf diese Weise das Rohöl und erzielt so helle, durchsichtige, schwach riechende Öle. Über den chemischen Prozess bei der Behandlung des Rohöles mit Schwefelsäure ist man noch im Unklaren. Krämer [2]) schliesst aus dem Auftreten von schwefliger Säure, dass die Schwefelsäure auch auf die sulfurierbaren Kohlenwasserstoffe des Öles einwirkt, wofür auch die Schwärzung spricht. Beim Verdünnen mit Wasser sollen sich die gebildeten Sulfosäuren und neutralen Kohlenwasserstoffe abscheiden.

[1]) Vohl, D. p. J. 1875. 216. S. 47.

[2]) Verh. d. Vereins z. Bef. d. Gewerbfl. 64. 1885.

Die Reinigung im Grossbetriebe geschieht meistens in mit Rührwerken versehenen, weiten, cylinderförmigen Gefässen, in welche zum Öl ca. 5—10% conc. Schwefelsäure gegeben wird. Dieselbe setzt sich am Ende des Prozesses am Boden des Gefässes als schwarze, dickflüssige Schmiere ab. Nach Ablassen derselben wäscht man das Öl mit 10% 20%tiger Sodalösung oder Natronlauge und zuletzt mit Wasser.

Faulbaum [1]) erwärmt zum Zweck der Reinigung des Öles von Schwefelverbindungen und zur Entfärbung dasselbe zur Siedehitze, leitet einen langsamen Strom schweflige Säure durch, bis sich dieselbe im Destillationsprodukte zeigt. Die Farbstoffe des Öles sollen dadurch zerstört, die Schwefelverbindungen unter Ausscheidung von Schwefelwasserstoff und Schwefel zersetzt werden. Diese Methode soll sich in der Praxis durchaus nicht bewährt haben. [2])

Nach Kennedy's [3]) Vorschrift soll sich der Schwefel durch Kochen des Öles mit Kupfersulfat, Natronhydrat und Chlornatrium entfernen lassen. (80 Ltr. Öl werden mit 1/2 kg Cn SO_4, 1/2 kg Na OH und 1/2 kg Na Cl [in 9 Ltr. H_2O] eine Stunde gekocht).

Pitt [4]) entschwefelt durch Destillation über fein zerteiltes Eisen oder Kupfer, welches sich in einem auf Siedetemperatur des Öles gehaltenen Cylinder befindet. Das Verschwinden des Geruches dürfte sich wohl dadurch erklären, dass sich bei Destillation unter gewöhnlichem Druck die Schwefelverbindungen zersetzen unter Bildung von Schwefelwasserstoff, der sich dann mit dem Metall zu Sulfid verbindet.

---

[1]) D. R. P. Kl. 23. 36765. 1 XII. 85.
[2]) Verh. z. Beförd. d. Gewerbfl. 1887.
[3]) D. R. P. 43145. 30. III. 87.
[4]) D. R. P. 45958. 14. III. 88.

Nach H. Frasch [1]) wird der Schwefel canadischen Erdöles durch Destillation über Bleioxyd entfernt und auf diese Weise ein brauchbares Öl erzielt.

Schon seit längerer Zeit bringen amerikanische Raffinerien entschwefelte und geruchlose Öle in den Handel, doch haben erst in neuerer Zeit veröffentlichte Patente Licht auf die Art der angewendeten Verfahren geworfen.

Kendall [2]) mischt die Schwefelverbindungen enthaltenden Öle mit einer Lösung von Quecksilberchlorid, entfernt dann das überschüssige Quecksilber durch ein geeignetes Sulfid und destilliert schliesslich das Öl über Alkali.

Das zweite Verfahren von Gordon [3]) besteht darin, dass man die Destillate zuerst mit Körpern, die, wie z. B. Bleioxyd, die Fähigkeit haben, sich mit Schwefelverbindungen umzusetzen, behandelt, worauf kalte Magnesiumsulfatlösung behufs Fällung der Schwefelprodukte und des Bleioxydes zugegeben wird. Es ist dann weiter mit einer Säure (Schwefelsäure) zur Entfernung der noch vorhandenen Schwefel- und Bleiprodukte zu behandeln, diese mit einer Alkalilösung zu neutralisieren und zuletzt das Destillat durch Waschen von derselben zu befreien.

Friedel und Craft [4]) gelang es, den Schwefel aus einem Petroleum durch Behandlung desselben mit Aluminiumchlorid zu entfernen.

Die angeführten Verfahren werden allgemein als Entschwefelungsmethoden bezeichnet, welche Annahme meistens begründet wird durch das Verschwinden des unangenehmen Geruches nach dem Raffinieren. Es ist

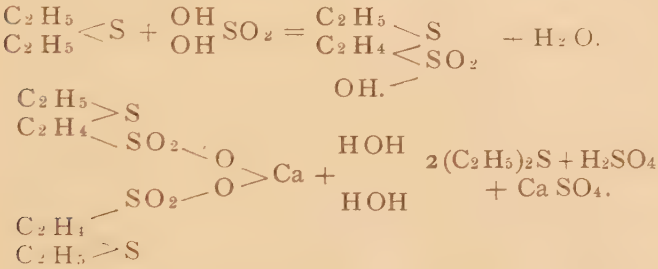
[1]) Amerik. Pat. 378 246.
[2]) Amerik. Pat. 45 160. 5. V. 91.
[3]) Amerik. Pat. 451 724. 5. V. 91.
[4]) Jahresbericht f. Chemie 1878. 1166.

dabei aber sehr zu beachten, dass im Rohöl neben den riechenden Schwefelverbindungen auch geruchlose existieren können, die beim späteren Brennen des Öles nicht weniger schädlich auf die Atmungsorgane durch Bildung von schwefliger Säure wirken, die aber durch das eine oder andere Verfahren nicht dem Öl entzogen werden. Ausserdem ist auch nicht gesagt, dass der schlechte Geruch vieler Öle allein von den Schwefelverbindungen herrührt. Eine Desodorisierung wird wohl durch die meisten der genannten Reinigungsmethoden erzielt, ob aber aller Schwefel aus dem Öle herausgenommen wird, dafür fehlt jeder Beweis und jede Angabe.

Da man allgemein noch das Rohöl mit Schwefelsäure reinigt, dürften die neuen Verfahren wohl nur probeweise in Anwendung gekommen sein. Die Arbeit Mabery's spricht jedenfalls für das Reinigungsverfahren mit Quecksilberchlorid, denn die von ihnen nachgewiesenen Sulfide gehen mit denselben geruchlose Verbindungen ein, doch wird im Grossbetrieb eine Arbeit mit Quecksilberverbindungen viele Übelstände mit sich führen. Um Aussicht auf Erfolg bei der Einführung neuer Entschwefelungsmittel zu haben, müssten vor allem die betreffenden Schwefelverbindungen, die das Öl verunreinigen aus diesem isoliert und festgestellt werden, welcher Gruppe von Körpern sie angehören. In dieser Beziehung hätte die Arbeit Mabery's und Smith's einen Aufschluss geben können, das Studium derselben rief aber verschiedene Bedenken wach.

Mabery und Smith ziehen die Schwefelverbindungen leicht durch conc. Schwefelsäure aus den einzelnen Fraktionen des Öles aus — dieselben waren nicht im Vacuum destilliert. Es fehlt nun jede Angabe, ob nach dieser Behandlung noch Schwefel im Öl vorhanden war.

In welcher Weise die Säure auf die dem Öl entzogenen Schwefelverbindungen einwirkt und welche Zusammensetzung das resultierende Salz, das bei der Destillation mit Wasserdampf die ursprüngliche Schwefelverbindung wieder lieferte, besass, ist in der Arbeit nicht gesagt. Die bei dieser Destillation erhaltenen Verbindungen sollen Alkylsulfide sein. Es liesse sich die Einwirkung der Schwefelsäure auf dieselben und die Rückwärtsbildung der Sulfide nur vielleicht durch folgende Formeln darstellen:



Ähnliche Sulfurierung und Rückbildung mittelst Wasserdampf kommt allerdings in der Gruppe der aromatischen Verbindungen vor[1]); über ähnliche Vorgänge in der Fettreihe scheinen bis jetzt keine Versuche angestellt zu sein. Mabery und Smith erhielten aus 100 kg Rohöl 4,54 kg Schwefelverbindungen, von denen das prozentisch am wenigsten Schwefel enthaltende Sulfid, welches Verfasser konstatierten, das Hexylsulfid mit 15,8 % S ist. Nehmen wir an, dass diese 4,54 kg Schwefelverbindungen vorwiegend aus Hexylsulfid bestanden, dann müssten dieselben 0,71 kg Schwefel enthalten oder was dasselbe ist 100 kg Rohöl 0,71 kg Schwefel, während das von M. und Sm. verwendete

[1]) Beilstein, Liebig's Annalen Bd. 133. S. 43.
Kelbe, Berl. Berichte 1886, Bd. 19, S. 93.

Rohöl nur 0,5 % Schwefel enthielt. Es ist aber zu bedenken, dass die 4,54 kg Öl ein Gemisch von Methyl-, Athyl-, Propyl-, Butyl- und Pentylsulfid waren, wobei die Differenz des aus diesen Verbindungen berechneten Schwefelgehaltes mit dem wirklichen des Rohöls noch viel bedeutender wird.

Ausserdem sollen die 4,54 kg Schwefelverbindungen 14,07 % S enthalten. Da nun Methylsulfid 51,6 %, Hexylsulfid 15,8 % Schwefel enthält, es müssten, wenn die 14,07 % der Wirklichkeit entsprechen sollten, im Öl noch schwefelärmere resp. kohlenstoffreichere Sulfide als Hexylsulfid oder schwefelfreie Verbindungen vorhanden sein.

In der Fraktion 130—140° erhielten dieselben mit Quecksilberchlorid eine Verbindung mit 55,4 % Quecksilber und nehmen auf Grund dieser Thatsachen an, dass diese Doppelverbindung die des Äthylsulfids sei. Nun entspricht aber einem Prozentgehalt von 55 % Quecksilber nicht nur diese, sondern auch die des Methylpropylsulfids und die des Butylensulfids; ausserdem soll die genannte Doppelverbindung des Äthylsulfids mit Quecksilberchlorid sich bei 150° ohne zu schmelzen zersetzen, während dieselbe in Wirklichkeit ohne Zersetzung bei 90° schmilzt.

Die angeführten Bedenken, sowie der Wunsch die Kalksalze näher zu untersuchen, veranlassten eine Wiederholung der Arbeit Mabery und Smith's.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial dienten 415 kg Reinigungssäure aus Pechelbronn im Elsass und zwar wurde Säure von Brennpetroleum verwendet, weil Mabery und Smith sich der dem Brennpetroleum entsprechenden Fraktion des Rohöles zu ihren Versuchen bedienten. Die Säure

wurde vorsichtig in 3600 Liter Wasser gegossen, wobei die Temperatur nicht über 35° C. stieg. Während des Eingiessens trat starker Geruch nach Knoblauch und schwefliger Säure auf. Es liessen sich bald 3 Produkte unterscheiden, 1. ein schaumiges, leichtes, schwarzes Säureharz, das sich auf der Flüssigkeit absetzte und von dieser leicht durch Abschöpfen getrennt werden konnte, 2. Flocken von brauner Farbe, die bald zu Boden sanken, in Äther löslich waren und beim Verdunsten desselben ein braunes, scharf riechendes Öl hinterliessen. Diese beiden Abscheidungen wurden keiner näheren Untersuchung unterworfen, dagegen die verdünnte Säure mit Kalkmilch neutralisiert, wobei möglichst vorsichtig verfahren wurde, um einer Erwärmung und einer etwa damit verbundenen Verdunstung oder Zersetzung von Schwefelverbindungen vorzubeugen. Nachdem sich nach 24 Stunden der Kalk abgesetzt hatte, wurden 960 Liter der weingelben, fast geruchlosen Lauge abgehoben; der Rest musste durch ein Beutelfilter filtriert werden. 100 cc. der filtrierten Lauge hinterliessen nach dem Eindampfen zur Trockne 0,2 g Rückstand, wovon die Hauptmenge aus Gyps bestand. Der überschüssige Kalk wurde durch Einleiten von CO_2 entfernt und die Lauge dann in einem grösseren Apparat im Vacuum bei ca. 60° eingedampft auf ca. 45° Bé.

Von der eingedampften Lauge wurden ca. 5 Liter in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad vorsichtig eingedampft, wobei sich Gyps in blättrigen Massen absetzte. Nach wiederholter Filtration und erneutem Eindampfen resultierte eine syrupöse, butterähnlich riechende Flüssigkeit, die sehr schwer vollständig zur Trockne zu verdampfen war und mit oxalsaurem Ammon starke Kalkreaktion zeigte. Die erhaltene Salzmasse von gelbbrauner Farbe war amorph und äusserst hygroscopisch.

Durch Löslichkeitsversuche wurde festgestellt, dass das Salz in 75% igem Alkohol sehr leicht löslich war und nach 14tägigem Stehen nur geringe Spuren Krystallisation zeigte. In 90% igem Alkohol löst es sich mit geringem Rückstand (Gyps), aus der Lösung liessen sich durch langes Stehen nur sehr kleine Kryställchen erzielen.

Um festzustellen, ob der beim Eindampfen sich ausscheidende Gyps von einer Zersetzung herrührte, oder nur gelöster Gyps war, führte ich Gypsbestimmungen in ursprünglicher Lauge aus und stellte die Menge des beim Eindampfen ausgeschiedenen Gypses fest.

A. Gyps in ursprünglicher Lauge

In 100 cc = 0,428 g $BaSO_4$ = 0,249 g $CaSO_4$
0,457 0,266
0,443 0,258

entspricht im Mittel 0,258 g $CaSO_4$.

B. Ausgeschiedener Gyps in fast zur Trockne verdampfter Lauge

In 100 cc = $\begin{matrix}0{,}2302\\0{,}1746\end{matrix}$ g $BaSO_4$ = 0,202 g $CaSO_4$.

Eine mit 3 Liter Lauge ausgeführte $CaSO_4$ Bestimmung ergab 0,59 g $CaSO_4$, für 100 cc also 0,319 g.

Da sich in 100 cc Wasser 0,27 g $CaSO_4$ lösen, dürfte der in diesem Falle abgeschiedene nur gelöster Gyps sein und nicht von der Zersetzung eines sulfosauren Kalksalzes herrühren.

Wie am Eingang beschrieben haben Mabery und Smith bei Destillation dieser Kalksalze mit Wasser in grösserer Menge die Schwefelverbindungen erhalten.

Ich versuchte in ähnlicher Weise diese Verbindungen herzustellen. Bei der Destillation conc. Salzlösung schied sich bald Gyps an den Wandungen des Kolbens ab, was starkes Stossen der Flüssigkeit verursachte. Um

diesem Übelstande abzuhelfen, wurde unter Einleitung von Wasserdampf destilliert und die Destillation erst nach einigen Stunden unterbrochen. Selbst bei wiederholter Destillation der Salzlösungen verschiedener Concentration mit Wasserdampf ist es mir nicht gelungen, mehr als Spuren eines in der Kälte wachsartig erstarrenden, nicht nach Schwefelverbindungen riechenden Öles zu erhalten.

Ein Teil conc. Lauge wurde verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und im Kohlensäurestrom destilliert. Beim Beginn des Erhitzens trat starker, beissender Geruch nach Zwiebeln auf, die Flüssigkeit färbte sich braun, dann violett und zersetzte sich unter Abscheidung von Kohle. In die Vorlage gingen wenige Tropfen eines übelriechenden Öles über. Wegen vollständiger Zersetzung der Destillationsflüssigkeit musste dieser Versuch aufgegeben werden.

Um vielleicht besser krystallisierende Salze zu erhalten, stellte ich aus der Lauge das Bariumsalz her. Die nach dem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure Gyps abscheidende Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt, um etwa durch die Einwirkung der Schwefelsäure ausgeschiedene organische Verbindungen auszuziehen, worauf die filtrierte, saure Flüssigkeit zur Verdunstung des Äthers auf dem Wasserbad etwas eingedampft und dann mit Bariumhydrat neutralisiert wurde. Das Filtrat vom schwefelsauren und kohlensauren Baryt hinterliess nach dem Eindampfen zur Trockne die Bariumsalze als körnige, weniger hygroscopische und dunkler als die Kalksalze gefärbte Masse. Beim Verdunsten des zum Ausziehen etwa ausgeschiedener organ. Verbindungen benutzten Äthers hinterblieben nur Spuren eines sauren Öles.

Ausgeführte Löslichkeitsversuche ergaben, dass das Bariumsalz in 90%igem Alkohol kaum löslich ist,

während 75% iger Alkohol dasselbe in der Hitze fast vollständig löst. Sehr leicht erhält man vollständige Lösung durch 30% igen Weingeist.

Aus keiner der Lösungen konnten Krystalle erhalten werden. Auch bei Destillation des Bariumsalzes gingen keine Schwefelverbindungen über.

Der Grund dieser von den Mabery-Smithschen Versuchen abweichenden Resultate konnte darin liegen, dass in der Reinigungssäure von Pechelbronner Öl, das bedeutend weniger Schwefel als das Ohioöl enthält, nicht dieselben Verbindungen wie in derselben Fraktion des Ohioöles vorhanden sind oder dass die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Schwefelverbindungen nicht in der von Mabery und Smith angenommenen Weise verläuft.

Dieselben Versuche wurden nun auch mit Reinigungssäure von Roh-Ohio-Öl, das mir in freundlichster Weise von der Petroleum-Raffinerie Korff in Bremen zur Verfügung gestellt wurde, ausgeführt.

Der durchschnittliche Schwefelgehalt des Roh-Ohio-Öles beträgt 1,00%; es ist undurchsichtig, dunkelbraun und besitzt einen widerlichen Zwiebelgeruch. Sein spec. Gewicht bei 21° C. betrug 0,833. Die Reinigung des Rohöles wurde mit 25% conc. Schwefelsäure vorgenommen. Bei Zusatz derselben zum Öl tritt Erwärmung, starker Geruch nach SO_2 und Säureharzbildung auf. Nach der Trennung des Öles von der schwarz gefärbten, breiartigen Reinigungssäure wurde mit 30% 20% iger Sodalösung, dann gründlich mit Wasser gewaschen, bis das so gereinigte Öl keine saure Reaktion mehr zeigt. Es besitzt dann einen angenehmen Geruch und hellbraune Farbe mit sehr schön blaugrüner Fluoreszenz. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium enthielt das Öl noch 0,74% S.

Es ist also von den 1 % Schwefel nur ¼ durch die Schwefelsäure herausgenommen und bestätigt sich auch hier die Behauptung Vohls, dass sich bei der Schwefelsäurereinigung nicht aller Schwefel entfernen lasse. Auch Engler sagt, wie schon früher erwähnt, dass nur durch ganz energische Oxydationsmittel, wie Chromsäure und Salpetersäure, aller Schwefel im Öl zerstört werden könne.

Die Reinigung verschiedener Öle gab weitere Bestätigung für die angeführten Behauptungen. Ich lasse die Zahlen der Schwefelanalysen in ungereinigtem und dem entsprechenden gereinigten Öl hier folgen:

	% S.		% S.	Diff.
Roh-Ohio-Öl	0,97—100	Gereinigt:	0,74	0,23.
Roh Destillat — 150° (von Ohioöl)	0,53	„	0,38	0,15.
Rohbrennöl von Pechelbronn	0,31	Kalt mit H_2SO_4:	0,25	0,06.
		Bei 40° „ „ :	0,25	0,06.
		Mit 10° Anhydrid:	0,18	0,13.

Es würde also nach diesen Bestimmungen ungefähr ¼ des ursprünglich im Öl vorhandenen Schwefels demselben durch die Schwefelsäure entzogen und hätte die Reinigung mit derselben demnach mehr den Zweck der Entfärbung als den der Entschwefelung, welch letzteren noch die meisten Ölraffinateure derselben zuschreiben.

Bei Annahme einer Anreicherung eines Öles mit Schwefel durch die Schwefelsäure müssten in der Asche dieses Öles wohl Natronsalze, von den Sulfosalzen herrührend, nachzuweisen sein. Aschebestimmungen von mit Schwefelsäure gereinigtem Öl gaben jedoch keine Rückstände.

Die Schwefelbestimmungen wurden in der Weise vorgenommen, dass ca. 0,5—1 g Substanz im Erlenmayer möglichst schnell abgewogen, mit ca. 10 g $KClO_3$

durchschüttelt und darauf mit 50—100 cc conc. rauchender Salpetersäure versetzt wurden. Nach ca. 1—2stündigem Stehen erhitzt man mit möglichst kleiner Flamme 12 bis 15 Stunden, dann 2 Stunden stärker, spült den Kolbeninhalt nach dem Erkalten in eine Porzellanschale, verdampft zur Trockne, befeuchtet mit Salzsäure und dampft wieder ab. Die Salzmasse ist darauf mit Wasser aufzunehmen und die Lösung quantitativ in ein Becherglas zu filtrieren, in dem die Schwefelsäure schliesslich durch Chlorbarium gefällt wird. Bei schwereren Ölen bleibt öfters ein harzähnlicher Rückstand, der aber keinen Schwefel mehr enthält. Vergleichsweise ausgeführte Schwefelbestimmungen in den gleichen Ölen nach Carius gaben zu niedere Resultate, wahrscheinlich oxydiert Salpetersäure allein nicht allen Schwefel.

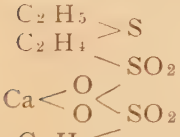
Die bei der Reinigung des Roh-Ohio-Öles erhaltene melasseähnliche Säure wurde unter Eiskühlung verdünnt, mit gelöschtem Kalk neutralisiert und sowohl verdünnter wie conc. Kalksalzlösung destilliert, ohne ein Produkt der Destillation mit Wasserdampf zu erhalten.

Das trockene Kalksalz hat die gleichen Eigenschaften wie das von Pechelbronner Öl herrührende, nur etwas dunklere, gelbbraune Farbe.

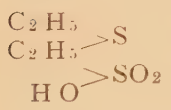
Der Vermutung, dass das aus der Reinigungssäure resultierende Salz eine Mischung ätherschwefelsaurer Salze sei, suchte ich durch Bildung der betreffenden Alkohole, Oxydation derselben zu Säuren und Nachweis derselben als Natronsalze eine Stütze zu geben.

10 g des trockenen Salzgemisches mit 18,3 % Ca wurden in Wasser gelöst und zur Lösung etwas weniger als obiger Kalkmenge entsprechende Normalschwefelsäure zur Abscheidung der Ätherschwefelsäuren gegeben. Die vom Gyps filtrierte Flüssigkeit, die sich bei Zusatz der Schwefelsäure dunkel gefärbt hatte, wurde um das

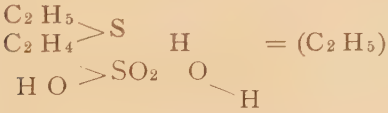
5fache Volumen mit Wasser verdünnt und destilliert. Es gingen wachsartig erstarrende Öltröpfchen, die keinen Schwefel, ebensowenig wie das wässerige Destillat enthielten. Dasselbe wurde mit Chromsäuregemisch oxydiert und dann destilliert. Das Destillat reagirte schwach sauer und hinterliess nach dem Neutralisieren mit Soda und Eindampfen ein Salz, das beim Erhitzen auf Platinblech verkohlte, sich also als ein organisches erwies. Die an den Kalk gebundenen und durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzten organischen Säuren waren Ätherschwefelsäuren, denn sie lieferten bei Destillation mit Schwefelsäure Alkohole, die, wie oben beschrieben, zu Säure oxydiert und als organische Salze nachgewiesen wurden. Wären wirklich Salze von der Formel:



aus den Schwefelverbindungen des Öles mit Schwefelsäure und Neutralisation mit Kalk entstanden, so hätten sich beim Versetzen der Salzlösung mit Schwefelsäure Säuren von der Formel:



und aus diesen durch Destillation mit Wasser Schwefelsäure und Alkylsulfid abscheiden müssen,



dieselben wurden jedoch nicht erhalten.

Da die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Sulfide, die im Petroleum enthalten sein sollen, sehr unklar, durch Mabery und Smith überhaupt nicht erklärt ist (auch in der mir zur Verfügung stehenden Litteratur konnte ich nirgends Angaben darüber finden) stellte ich zunächst Versuche über das Verhalten reinen Alkylsulfids

gegen Schwefelsäure an und zwar wählte ich das Äthylsulfid. Nach Mabery und Smith musste sich dasselbe sulfurieren lassen. Die Annahme, dass die Sulfide sich beim Behandeln des Öles mit Schwefelsäure in dieser, ohne chemisch verändert zu werden, gelöst hätten, würde direkt der Arbeit M. u. Sm. entgegenstehen, denn dieselben hätten dann keine Kalksalze erhalten können, es müssten denn auch ätherschwefelsaure Salze (aus den Kohlenwasserstoffen des Öles) gewesen sein, wogegen wieder die Rückbildung der Sulfide spricht.

1 cc = 0,84 g Äthylsulfid wurde mit 20 cc conzentrierter Schwefelsäure am aufsteigenden Kühler ungefähr 5 Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Eine Probe mit Wasser verdünnt, schied danach noch Äthylsulfid ab, wesshalb bei höherer Temperatur (96—115°) ca. 2 Tage erwärmt wurde. Als sich nach dieser Zeit immer noch unverändertes Sulfid zeigte, erhitzte ich dasselbe mit der Schwefelsäure einen Tag auf 150°. Die Säure färbte sich dabei schwach bräunlich, schweflige Säure liess sich dabei leicht nachweisen. Nach dem Abkühlen und Verdünnen der conc. Säure mit 100 cc Wasser trat starke Trübung ein, die dem starken unangenehmem Geruch nach zu schliessen durch ausgeschiedenes Äthylsulfid entstanden war. Nach dem Ausschütteln mit Äther und Verdunsten desselben im tarierten Kölbchen blieben 0,78 g Rückstand, der aus Äthylsulfid bestand; mit Quecksilberchlorid fiel der charakteristische krystallinische Niederschlag der Doppelverbindung.

Die vom Äther getrennte verdünnte Säure wurde mit Barythydrat neutralisiert, zur Ausfüllung überschüssiger Lauge Kohlensäure eingeleitet, filtriert und zur Trockne verdampft. Das auf dem Filter gebliebene Bariumsulfat enthielt keine unlöslichen Sulfosalze des Bariums.

Der beim Eindampfen des Wasserlöslichen erhaltene

Rückstand war sehr zerfliesslich, roch stark erdbeerartig und erstarrte im Excicator. Die geringe Menge desselben liessen eine eingehendere Untersuchung nicht zu, doch wurde nachgewiesen, dass derselbe kein Bariumsalz war, denn beim Erhitzen auf Platinblech blieb kein Rückstand. Das Auftreten von SO_2 nach dem Erhitzen legte die Vermutung einer Oxydation des Äthylsulfids nahe und stimmte der Körper in vielen Eigenschaften mit dem Diäthylsulfoxyd überein. Das nach der Vorschrift Sayzeffs aus Äthylsulfid und Salpetersäure hergestellte Diäthylsulfoxyd erstarrt im Excicator, ist geruchlos und löst sich in Wasser und Alkohol.

Ein zweiter Versuch der Einwirkung von Schwefelsäure auf Äthylsulfid wurde mit ca. 1 cc Äthylsulfid und 10 cc conc. Schwefelsäure und 8stündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr auf 100^0 ausgeführt. Nach dem Öffnen der Röhre war sofort der unangenehme Geruch unveränderten Äthylsulfids wahrzunehmen und schied sich dasselbe auch beim Eingiessen des Röhreninhaltes in Wasser auf der Oberfläche desselben ab. Die verdünnte Säure wurde, wie oben beschrieben, behandelt, doch gelang es auch hier nicht ein Sulfosalz nachzuweisen. Dasselbe Resultat erhielt ich beim Erhitzen einer grösseren Menge Äthylsulfid mit Schwefelsäure und Anhydrid auf 150^0 während sieben Tagen.

Es dürfte dadurch bewiesen sein, dass das Äthylsulfid mit Schwefelsäure auch bei höherer Temperatur keine Säure liefert, dagegen von derselben in Lösung gehalten wird, selbst wenn die Temperatur der Schwefelsäure den Siedepunkt des Äthylsulfids übersteigt.

Destillation des Ohio-Öles.

Um mit derselben Fraktion des Öles wie Mabery und Smith zu arbeiten, nahm ich eine Destillation des

Öles unter gewöhnlichem Druck vor. Bis 110° trat keine Schwefelwasserstoffentwicklung ein, das Destillat war wasserhell und hatte den unangenehmen zwiebelartigen Geruch, in der Fraktion — 150° liess sich wenig Schwefelwasserstoff nachweisen, bei 150—200° sehr viel, bei 250° schied sich Schwefel und sehr viel Schwefelwasserstoff ab, das Destillat wurde gelblich und trüb. Das bis 320° überdestillierte Öl war stark mit Paraffin vermischt, von hohem spec. Gewicht und roch sehr stark nach Schwefelwasserstoff.

Da bei gewöhnlichem Druck schon bei 120° das Öl anfängt H_2S abzuscheiden, der jedenfalls Zersetzungsprodukt der vorhandenen Schwefelverbindungen ist, destillierte ich unter vermindertem Druck, wobei erst bei 200° und 100 mm Druck Schwefelwasserstoffbildung stattfand. Bei einer zweiten, in grösserem Masstabe ausgeführten Destillation wurde bei 100 mm Druck das Destillat bis 150° vereinigt aufgefangen. Es musste sich die Hauptmenge der Schwefelverbindungen nach Mabery und Smith im Rückstande finden. Nach den Angaben M. u. Sm's. wurde derselbe mit conc. Schwefelsäure behandelt und wie gewöhnlich verfahren, d. h. die eingedampfte Kalksalzlösung mit Wasserdampf destilliert. Selbst bei der Destillation bis fast zur Trockne konnte keine Ölabscheidung wahrgenommen werden. Das Destillat bis 150° in derselben Weise behandelt, lieferte das gleiche Resultat — keine Kalksalze der Schwefelverbindungen.

Versuche mit Quecksilberchlorid.

Wie aus den beschriebenen Versuchen ersichtlich, wirkt Schwefelsäure auf Alkylsulfid nicht in der Weise ein, wie Mabery und Smith es anzunehmen scheinen. Trotzdem können die von ihnen durch Behandlung mit

Schwefelsäure erhaltenen Sulfide ursprünglich im Rohöl enthalten sein. Sie mussten dann entsprechend ihren Eigenschaften in unverdünntem Zustande mit Quecksilberchloridlösung die für die Alkylsulfide charakteristischen Doppelverbindungen von der Formel $R_2 S . Hg Cl_2$ geben. Durch direkten Zusatz von alkoholischer Quecksilberchloridlösung zu Roh-Ohio-Öl entstand zwar deutliche Trübung, doch liess sich weder durch längeres Stehenlassen und Filtration, noch durch vorherige Verdünnung des Rohöles mit Petroläther ein fassbares Produkt erhalten. Auf dem Filter blieb eine braune Schmiere, die in Äther, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich war und nicht von allen öligen und paraffinähnlichen Beimengungen befreit werden konnte.

Der üble Geruch des Rohöles war jedoch durch die Behandlung mit dem Quecksilberchlorid absolut verschwunden. Um reineres Ausgangsmaterial zu erhalten destillierte ich Rohöl bei einem Druck von 45—50 mm bis 150° C, wobei keine Schwefelentwicklung stattfand.

Aus dem so erhaltenen, wasserhellen Destillat fiel nach dem Verdünnen mit Petroläther bei Zusatz von alkoh. Quecksilberchloridlösung ein weisser schleimiger Niederschlag, der sich beim Schütteln zusammenballt und leicht absetzt, besonders auch bei Zugabe von Wasser. Ein Teil desselben wurde mit schwefelfreiem Petroläther gut ausgewaschen und behufs Prüfung auf Schwefel mit Natrium geschmolzen. Nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser entstand bei Zusatz von Nitroprussidnatron, die für Alkalisulfide charakteristische violette Färbung, mit Bleiacetat ein Niederschlag von Bleisulfid. Der auch dem Destillat des Rohöles noch in verstärktem Masse anhaftende Zwiebelgeruch verschwand auch hier vollständig nach der Behandlung mit Quecksilberchlorid.

Der Niederschlag fällt ebenso, wenn auch erst nach geraumer Zeit, im Destillat bei direktem Zusatz von alkoh. Quecksilberchlorid ohne Verdünnung mit Petroläther, schneller und in körniger Form wie oben erwähnt bei Zugabe von Wasser. Löslichkeitsversuche mit dem filtrierten, mit Alkohol gewaschenen, getrockneten Niederschlag ergaben folgende Resultate:

In Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, Wasser, Aceton und Chloroform ist derselbe unlöslich und färbt sich beim Kochen mit diesen Lösungsmitteln gelblich. In verdünnter und concentr. Salzsäure, sowie in Eisessig sind Spuren des Körpers löslich und zeigen sich dieselben nach dem Filtrieren und Erkaltenlassen als schwache Trübung, unter dem Mikroskop als amorphe Flocken. Es zeigt der erhaltene Körper gegen Lösungsmittel also ein wesentlich von den Alkylsulfiden mit niederem Kohlenstoffgehalt verschiedenes Verhalten, denn diese sind in den meisten derselben leicht löslich.

Kalilauge zersetzt die Verbindung nach längerer Zeit unter Bildung gelben Quecksilberoxyds, wobei ein schwacher, dem Rohöl nicht unähnlicher Geruch zu bemerken ist. Brom löst dieselbe nach längerem Schütteln, beim Stehen scheiden sich dann Spuren eines gelben Öles ab.

Es wurden nun verschiedene Versuche ausgeführt, die Verbindung zu zersetzen und die ursprünglichen Schwefelverbindungen zu erhalten.

Dieselben durch Destillation mit Salzsäure abzuscheiden, musste wegen Zersetzung und Auftreten von Schwefelwasserstoff aufgegeben werden. Es liessen sich jedoch Öltröpfchen im wässerigen Destillat erkennen und gaben dieselben mit Quecksilberchlorid schwachen Niederschlag, der aber durch Quecksilbersulfid oder die Doppelverbindung Quecksilberchloridquecksilbersulfid gelb ge-

färbt war. Selbst die Destillation mit verdünnter Salzsäure ist von Schwefelwasserstoffabscheidung begleitet.

Durch Erhitzen des Niederschlages mit Salzsäure, Wasser und Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr fand kaum Zersetzung statt, dagegen liessen sich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in in Wasser aufgeschlemmte Quecksilberverbindung und nachherige Destillation Öltröpfchen, die mit Quecksilberchloridlösung wieder einen weissen Niederschlag gaben, erhalten. 125 cc oder 91 g Destillat des Roh-Ohio-Öles bis 150° — mit überschüssigem Quecksilberchlorid in alkoh. Lösung behandelt, ergaben eine Ausbeute von 1,1 g der mit Alkohol gewaschenen und trockenen Verbindung.

Zum Zweck der Herstellung grösserer Mengen des Quecksilberniederschlages wurden ungefähr 3—4 Kg Roh-Ohio-Öl aus dem Fraktionskolben unter einem Druck von 60 mm bis zu 150° destilliert. Das Destillat bis zu dieser Temperatur betrug ca. 30 % des Rohöles, war wasserhell, frei von Schwefelwasserstoff und roch stark nach Zwiebeln. Der Destillationsrückstand ist dunkelbraun und dickflüssig, durchsetzt von Paraffin.

Um die zum Ausfüllen des Niederschlages nötige Quecksilbermenge quantitativ festzustellen, setzte ich 10 Versuche mit je 50 cc Destillat und verschiedenen Quecksilberchloridmengen an:

1.	1/2	cc	2 %tige $HgCl_2$ lösung, entsprech.:	0,01 g $HgCl_2$
2.	1	»		0,02 »
3.	1 1/2	»		0,03 »
4.	2	»		0,04 »
5.	2 1/2	»		0,05 »
6.	3	»		0,06 »
A.	1/2	»	10 %tige $HgCl_2$ lösung, entsprech.:	0,05 »
B.	1	»		0,1 »
C.	1 1/2	»		0,15 »
D.	10	»		1,0 »

Bei allen Proben entstand erst nach längerem Stehen Trübung, nach Filtration und neuem Zusatz von Quecksilberchloridlösung wieder Ausscheidung. Die Grenze wurde erst bei Zugabe von 20 cc 10%tiger Lösung, also 2 g Quecksilberchlorid zu 50 cc Destillat erreicht. Es wurden nun zu sämmtlichen 10 Proben die zu 2 g fehlende Quecksilbermenge zugesetzt und dann filtriert, was durch die schleimige Beschaffenheit des Niederschlages wesentlich erschwert wird. Nach der Filtration wurden die weissen Quecksilberchloriddoppelverbindungen auf dem Filter an der Luft etwas getrocknet, dann von diesen getrennt und im Becherglase zur Entfernung des mit ausgefallenen Quecksilberchlorids so lange mit Alkohol gewaschen, bis im Filtrat kein Quecksilberchlorid mehr nachzuweisen war.

Die berechnete Menge Quecksilberchlorid (400 cc 10%tiger Lösung) fällte aus der Hauptmenge des Destillates (810 g) die Doppelverbindung, deren Reinigung in oben angegebener Weise geschah. Das mit Quecksilberchlorid gereinigte, mit Alkohol und Wasser gewaschene, über Chlorcalcium getrocknete Leichtöl (Destillat — 150° bei 60 mm) enthielt 0,25% S, während der Schwefelgehalt im ungereinigten Öl 0,53% betrug.

Es sind demnach durch Quecksilberchlorid auch nicht alle Schwefelverbindungen dem Öle entzogen. Zum Vergleich mit Schwefelsäure gereinigtes Destillat, das nach gründlichem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium dem Petroleumäther sehr ähnliche Eigenschaften besass, enthielt noch 0,38% Schwefel. Das Quecksilberchlorid hätte dem Öle also 0,28%, die Schwefelsäure 0,15% Schwefel entzogen. Rohbrennöl von Pechelbronn mit 0,31% S in derselben Weise gereinigt, war nach 14 Tagen geruchlos, am Boden hatte sich ein gelber Niederschlag, der nach der Probe mit

Nitroprussidnatrium Schwefel enthielt, abgesetzt. Die gereinigten und getrockneten Quecksilberdoppelverbindungen stellen ein weisses, amorphes Pulver mit unangenehmem Geruch, der lange an Händen und Kleidern haftet, dar. Von Wasser wird es sehr schwer benetzt. Die Verbindung enthält:

7,9 % Schwefel,
51,6 % Quecksilber, daraus berechnet:
13,4 % Chlor,
27,1 % Kohlen- und Wasserstoff — bei Annahme eines Doppelsalzes von Alkylsulfid mit Quecksilberchlorid. Die prozentische Zusammensetzung würde, wenn man es mit einer einheitlichen Verbindung zu thun hätte, der Quecksilberchloridverbindung eines Propylenbutylensulfids entsprechen. Am Lichte schwärzt sich dieselbe bei längerem Stehen, bei 149° schmilzt sie unter Zersetzung zu einer gelben, durchsichtigen, wachsähnlichen Masse.

Um die aus dem Destillat des Roh-Ohio-Öles durch Quecksilberchlorid erhaltenen Niederschläge mit den Doppelverbindungen der Alkylsulfide- und Merkaptane vergleichen zu können, wurden dieselben hergestellt, das Äthylsulfid nach den Angaben Levy's[1]), wozu zu bemerken ist, dass es von Vorteil, das Kaliumsulfid in absolutem Alkohol zu lösen und in grösserer Menge, als angegeben, zu verwenden. Das vom Alkohol durch starkes Verdünnen mit Wasser getrennte Äthylsulfid wurde nach dem Trocknen über Chlorcalcium als eine in Wasser unlösliche, mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit vom Siedepunkt 91° erhalten, die in Verdünnung mit Luft äusserst widerlich, in conc. Zustand aber ätherisch riecht.

[1]) Annalen 1833 4. 172. Ann. chim. et phys. 1839. 71. 387.

Schwieriger und umständlicher war die Herstellung des Athylmerkaptans. Nach Claesson destilliert man unter Einleiten von Schwefelwasserstoff eine Lösung von Kaliumsulfhydrat mit ätherschwefelsaurem Kali; in der gekühlten Vorlage zeigte sich das übergegangene Äthylmerkaptan in eisähnlichen Gebilden als Hydrat, das bei der geringsten Erwärmung schmolz, wobei sich das Äthylmerkaptan sehr leicht verflüchtigte. Um Verluste zu vermeiden, schied ich nicht erst wie Claesson das Merkaptan als solches ab, sondern setzte sogleich Quecksilberoxyd zum Destillat, wobei sich das Merkaptan unter lebhaftem Zischen mit demselben vereinigte. Das Salz löst sich leicht in absolutem Alkohol und konnte so sehr gut durch Auskochen des überschüssigen Quecksilberoxydes mit Alkohol von diesem gereinigt werden. Nach dem Filtrieren und Erkalten krystallisierte das Quecksilbersalz in sehr schönen, durchsichtigen, perlmutterglänzenden Blättchen, die nach dem Absaugen eine leichte, filzartige Substanz ergaben, die bei 77^0 schmolz.

Die aus Petroleum erhaltenen Quecksilberdoppelverbindungen zeigen mit diesen synthetisch hergestellten Alkylsulfid- und Merkaptanquecksilberchloriddoppelverbindungen wenig oder keine Ähnlichkeit.

Die Abscheidung der ursprünglichen Schwefelverbindungen geschah nach den Vorversuchen am besten durch Schwefelwasserstoff.

Zuerst wurde über eine dünne, in eine weite Glasröhre gegebene Schicht der Verbindung längere Zeit Schwefelwasserstoff geleitet. Die in eine Spitze ausgezogene Glasröhre tauchte in Äther, um etwaige flüchtige Verbindungen, die sich bei der Zersetzung bilden konnten, aufzufangen. Erst nach 2—4 Stunden begann die Bildung von schwarzem Quecksilbersulfid. Nach Beendigung des Versuches zeigte sich im vorgelegten

Äther keine übergangene Schwefelverbindung; dagegen blieben nach dem Ausziehen des Quecksilbersulfids mit Äther und nach vorsichtigem Verdunsten desselben einige Tropfen eines sehr stark nach Knoblauch riechenden Öles, welches mit Quecksilberchlorid sofort den charakteristischen Niederschlag gab. Bessere Ausbeute liess sich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die in Wasser suspendierte Verbindung und nachherige Destillation erhalten. Am Kühler zeigten sich deutlich die mit den Wasserdämpfen übergehenden Öltröpfchen, die durch Schütteln des wässerigen Destillates mit Äther ausgezogen wurden. 4 g Quecksilberchloridverbindung ergaben 0,1 g des schwach gelblich gefärbten Öles, das äusserst leicht verdunstet.

Aus 150 g der Quecksilberchloriddoppelverbindung wurden durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff, Destillation mit Wasserdampf und nach der Behandlung des vom Wasser getrennten Öles mit Chlorcalcium nur ca. 10 g einer farblosen, ölartigen, äusserst unangenehm riechenden Flüssigkeit erhalten, die keinen konstanten Siedepunkt zeigte. Man hat es also nicht mit einer einheitlichen Substanz zu thun, es liegt vielmehr ein Gemisch schwefelhaltiger Körper vor, welche nur durch wiederholte fraktionierte Destillationen des letzt erhaltenen Öles oder fraktionierte Krystallisation der Quecksilberchloriddoppelverbindungen hätten getrennt werden können, wenn eine grössere Menge Substanz zur Verfügung gestanden hätte. Die sehr schwierige Herstellung und Reinigung des Rohmaterials und die geringe Ausbeute an reinen Schwefelverbindungen liessen vorerst eine Neuherstellung derselben nicht zu; die durch Zersetzung der $HgCl_2$ doppelverbindung erhaltene Substanz wurde in zwei Fraktionen — von 55—155° siedend und von 150—200° getrennt und diese auf ihre prozentische

Zusammensetzung untersucht. Die Elementaranalyse der ersten Fraktion von 55—155° C ergab:

0,1793 g Substanz = 0,4041 g CO_2 = 61,46% C.
0,1951 g H_2O 12,08% H.

Die Schwefelbestimmung musste nach der eingangs beschriebenen Methode vorgenommen werden, da die Substanz bei der Berührung mit rauchender Salpetersäure im engen Rohr leicht zu Explosionen Veranlassung gab.

0,13 g Substanz lieferten 0,2258 g $BaSO_4$ = 23,8% S.

Die Fraktion von 155—200° gab folgende Analysenresultate:

0,1805 g Substanz = 0,4274 g CO_2 = 64,50% C.
0,2054 g H_2O = 12,6 % H.

0,16 g Substanz lieferten 0,2476 g $BaSO_4$ = 21,2% S.

Stickstoff wurde nicht nachgewiesen.

Da, wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, keine einheitliche Substanz aus den Quecksilberchloriddoppelverbindungen mit Schwefelwasserstoff abgeschieden werden konnte, so liess sich aus der Elementaranalyse nur die prozentische Zusammensetzung ermitteln, die sowohl Sulfide wie Merkaptane, überhaupt schwefelhaltige Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff zulässt, während ein sicherer Schluss auf die Konstitution nicht ermöglicht war.

Die Eigenschaften und das Verhalten der Quecksilberverbindungen spricht sehr gegen die Annahme niederer Sulfide und Merkaptane, dagegen ist es sehr wahrscheinlich, dass die das Öl verunreinigenden Schwefelverbindungen Schwefelsubstitutionsprodukte höherer und ungesättigter Kohlenwasserstoffe sind.

Kurze Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

1. Die aus Pechelbronner Petroleum, sowie aus Roh-Ohio-Öl und seinen Destillaten, resp. den entsprechenden Reinigungssäuren nach den Angaben Mabery und Smith's hergestellten, sehr hygroskopischen und kaum krystallisierenden Kalksalze lieferten bei der Destillation mit Wasserdampf keine Schwefelverbindungen.

2. Das Salzgemisch bestand der Hauptsache nach aus ätherschwefelsauren Salzen, bei deren Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure und längerem Kochen, wenn auch in geringer Menge sich Alkohole abscheiden, die nach der Oxydation als organisches Salz nachgewiesen werden konnten.

3. Durch Behandlung eines schwefelhaltigen Öles mit conc. Schwefelsäure wird der Schwefelgehalt desselben um etwa $^1/_4$ verringert, während vollständige Desodorisierung stattfindet.

4. Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Äthylsulfid unter den verschiedensten Bedingungen entstehen keine Sulfosäuren, welche Kalksalze bilden; der grössere Teil des Sulfids bleibt unverändert und scheidet sich beim Verdünnen wieder ab, nur ein kleiner Teil wird zu einem Körper oxydiert, der in seinen Eigenschaften mit dem Diäthylsulfon übereinstimmt.

5. Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung scheidet aus dem Destillationsprodukt des Roh-Ohio-Öles weisse Quecksilberchloriddoppelverbindungen ab, die sich durch Schwefelwasserstoff in Quecksilbersulfid und die ursprünglichen Schwefelverbindungen zerlegen lassen, die aus Schwefel, Wasserstoff und Kohlenstoff bestehen und ein schwach gelblich gefärbtes Öl von äusserst unangenehmem Geruch vorstellen, aus dem sich kein einheitlicher Körper bis jetzt isolieren liess.

6. Die Quecksilberchloriddoppelverbindungen haben keine Ähnlichkeit mit denen der Alkylsulfide und Merkaptane.

7. Durch Quecksilberchlorid findet keine vollständige Entschwefelung des Öles statt, es wird demselben ca. 50 % seines Schwefels entzogen und dasselbe desodorisiert.